

SN 10/542,753

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-212236

(43)Date of publication of application : 02.08.2000

(51)Int.Cl.

C08F297/08
 B29C 49/00
 B65D 1/09
 C08L 53/00
 // B29K 23:00
 B29L 22:00

(21)Application number : 11-019255

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.01.1999

(72)Inventor : TANGE MASAHIRO
OBATA HIROSHI

(54) PROPYLENE RESIN AND MOLDED PART AND VESSEL PREPARED FROM THIS RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a polypropylene resin having an excellent low-temperature impact resistance, transparency and rigidity.

SOLUTION: A propylene/ethylene block copolymer essentially comprises a propylene homopolymer and a propylene/ethylene copolymer and satisfies the following (1)-(3). (1) The amount of components eluted at 30° C, measured by temperature rising fractionation, is from 10 to 30 wt.% per the total amount of elution, and the ethylene content in this portion is from 10 to 25 wt.%, (2) the amount of components eluted at a temperature ranging from 40 to 85° C, measured by temperature rising fractionation, is from 15 to 75 wt.% per the total amount of elution, and (3) the intrinsic viscosity $[\eta]_1$ of the component eluted at 103° C or higher, measured by temperature rising fractionation, and the intrinsic viscosity $[\eta]_2$ of the component eluted at 30° C or lower, measured by temperature rising fractionation, satisfy the following formula: $4/3 \cdot [\eta]_1 > [\eta]_2$.

$$\frac{4}{3} \cdot [\eta]_1 > [\eta]_2$$

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

THIS PAGE BLANK (USP 11)

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-212236

(P2000-212236A)

(43) 公開日 平成12年8月2日 (2000.8.2)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 F 297/08		C 0 8 F 297/08	3 E 0 3 3
B 2 9 C 49/00		B 2 9 C 49/00	4 F 2 0 8
B 6 5 D 1/09		C 0 8 L 53/00	4 J 0 0 2
C 0 8 L 53/00		B 6 5 D 1/00	A 4 J 0 2 6
// B 2 9 K 23:00			

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-19255	(71) 出願人	000183657 出光石油化学株式会社 東京都港区芝五丁目6番1号
(22) 出願日	平成11年1月28日 (1999.1.28)	(72) 発明者	丹下 昌洋 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
		(72) 発明者	小幡 寛 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
		(74) 代理人	100081765 弁理士 東平 正道

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレン系樹脂並びに該樹脂からなる成形体及び容器

(57) 【要約】

【課題】 低温耐衝撃性、透明性及び剛性に優れたポリプロピレン系樹脂を提供する。

【解決手段】 下記の(1)～(3)を満たすプロピレン-エチレンブロック共重合体。

(1) 昇温分別法により測定した30℃以下で溶出する成分量が全溶出量の10～30重量%あり、その部分のエチレン含有量が10～25重量%、(2) 昇温分別法により測定した40℃～85℃の温度範囲で溶出する成分量が全溶出量の15～75重量%、(3) 昇温分別法により得られる103℃以上で溶出する成分の極限粘度 $[\eta]_1$ と昇温分別法により得られる30℃以下で溶出する成分の極限粘度 $[\eta]_2$ の関係が下記(1)式を満たす。

【数1】

$$\frac{4}{3} \cdot [\eta]_1 > [\eta]_2 \quad \dots (1)$$

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主としてプロピレン単体重合体とプロピレン-エチレン共重合体からなるプロピレン-エチレンブロック共重合体であって、下記の(1)～(3)を満たすプロピレン系樹脂。

(1) 昇温分別法により測定した30℃以下で溶出する成分量が全溶出量の10～30重量%あり、その部分のエチレン含有量が10～25重量%である

(2) 昇温分別法により測定した40℃～85℃の温度範囲で溶出する成分量が全溶出量の15～75重量%である

(3) 昇温分別法により得られる103℃以上で溶出する成分の極限粘度 $[\eta]$ 、と昇温分別法により得られる30℃以下で溶出する成分の極限粘度 $[\eta]$ 、の関係が下記(1)式を満たす

【数1】

$$\frac{4}{3} \cdot [\eta]_1 > [\eta]_2, \quad \dots (1)$$

【請求項2】 昇温分別法により測定した103℃以下で溶出する成分量が全溶出量の50～85重量%である請求項1記載のプロピレン系樹脂。

【請求項3】 下記の(1)～(3)を満たす請求項1または2記載のプロピレン系樹脂。

(1) 昇温分別法により測定した30℃以下で溶出する成分量が全溶出量の10～30重量%あり、その部分のエチレン含有量が10～19重量%である

(2) 昇温分別法により測定した40℃～85℃の温度範囲で溶出する成分量が全溶出量の15～70重量%である

(3) 昇温分別法により得られる103℃以上で溶出する成分の極限粘度 $[\eta]$ 、と昇温分別法により得られる30℃以下で溶出する成分の極限粘度 $[\eta]$ 、の関係が下記(2)式を満たす

【数2】

$$\frac{3.5}{3} \cdot [\eta]_1 > [\eta]_2, \quad \dots (2)$$

【請求項4】 昇温分別法により測定した103℃以下で溶出する成分量が全溶出量の50～80重量%である請求項1～3のいずれかに記載のプロピレン系樹脂。

【請求項5】 $[\eta]$ 、が0.7～6デシリットル/gである請求項1～4のいずれかに記載のプロピレン系樹脂。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載のプロピレン系樹脂を成形してなる成形体。

【請求項7】 請求項1～5のいずれかに記載のプロピレン系樹脂をブロー成形して得られる容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はプロピレン系樹脂並

びに該樹脂を成形してなる成形体及び容器に関し、詳しくは低温、例えば摂氏零度以下においても高い耐衝撃性を保持しつつ、透明性並びに剛性にも優れた新規なプロピレン系樹脂並びに該樹脂を成形してなる成形体及び容器に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリプロピレン樹脂は剛性と透明性に優れた樹脂であり様々な用途に使われているが、半面、耐衝撃性、とりわけ低温（摂氏零度以下）における耐衝撃性が低いという欠点がある。このため、例えば、冷蔵庫から出した直後や厳冬期に、容器を落としたりすると割れたり裂けたりするという問題がある。

【0003】 従来、耐衝撃性を改良したポリプロピレン系樹脂としては、プロピレンとエチレンを共重合させたランダムポリプロピレン、あるいはブロックポリプロピレンが知られている。前者は、常温における耐衝撃性と透明性は優れたものの、剛性が低下し、また、低温における耐衝撃性が充分改良されないという問題がある。後者は、剛性と低温耐衝撃性は優れたものの、透明性が低下するという欠点がある。その他に、ポリプロピレン樹脂に他樹脂をブレンドすることにより、これらの欠点を改良することが試みられているが、この方法では、混練時に分散性不良等が発生するため品質が安定しないという問題や高価な他樹脂を使用するためコストが増大するという問題があり、剛性、低温耐衝撃性と透明性が高度にバランスしたポリプロピレン系樹脂は、得られていないのが現状である。一方、最近になり、ポリプロピレン系樹脂単独、特にブロックポリプロピレン共重合体を用いて、透明性、剛性、低温耐衝撃性を高度にバランスさせる技術が特開平9-3294号公報や特開平8-27238号公報に開示されている。しかしながら、前者では、核剤使用コストが増大するうえに、透明性と低温耐衝撃性のバランスが低く、また、後者では、剛性と透明性のバランスが不十分である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記観点から成されたもので、低温、例えば摂氏零度以下においても高い耐衝撃性を保持しつつ、透明性並びに剛性にも優れたポリプロピレン系樹脂並びに該樹脂を成形してなる成形体及び容器を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意研究を重ねた結果、昇温分別法により特定の温度範囲で溶出する成分量とエチレン含有量及び極限粘度が特定の関係にあるプロピレン系樹脂により、本目的を達成できることを見出し、これに基づき本発明を完成した。

【0006】 すなわち、本発明は、以下のプロピレン系樹脂並びに該樹脂を成形してなる成形体及び容器を提供

するものである。

1. 主としてプロピレン単体重合体とプロピレン-エチレン共重合体からなるプロピレン-エチレンブロック共重合体であって、下記の(1)~(3)を満たすプロピレン系樹脂。

(1) 昇温分別法により測定した30℃以下で溶出する成分量が全溶出量の10~30重量%あり、その部分のエチレン含有量が10~25重量%である

(2) 昇温分別法により測定した40℃~85℃の温度範囲で溶出する成分量が全溶出量の15~75重量%である

(3) 昇温分別法により得られる103℃以上で溶出する成分の極限粘度 $[\eta]$ 、と昇温分別法により得られる30℃以下で溶出する成分の極限粘度 $[\eta]$ 、の関係が下記(1)式を満たす

[0007]

[数3]

$$\frac{4}{3} \cdot [\eta]_1 > [\eta]_2 \quad \dots (1)$$

[0008] 2. 昇温分別法により測定した103℃以下で溶出する成分量が全溶出量の50~85重量%である上記1記載のプロピレン系樹脂。

3. 下記の(1)~(3)を満たす上記1または2記載のプロピレン系樹脂。

(1) 昇温分別法により測定した30℃以下で溶出する成分量が全溶出量の10~30重量%あり、その部分のエチレン含有量が10~19重量%である

(2) 昇温分別法により測定した40℃~85℃の温度範囲で溶出する成分量が全溶出量の15~70重量%である

(3) 昇温分別法により得られる103℃以上で溶出する成分の極限粘度 $[\eta]$ 、と昇温分別法により得られる30℃以下で溶出する成分の極限粘度 $[\eta]$ 、の関係が下記(2)式を満たす

[0009]

[数4]

$$\frac{3.5}{3} \cdot [\eta]_1 > [\eta]_2 \quad \dots (2)$$

[0010] 4. 昇温分別法により測定した103℃以下で溶出する成分量が全溶出量の50~80重量%である上記1~3のいずれかに記載のプロピレン系樹脂。

5. $[\eta]$ 、が0.7~6デシリットル/gである上記1~4のいずれかに記載のプロピレン系樹脂。

6. 上記1~5のいずれかに記載のプロピレン系樹脂を成形してなる成形体。

7. 上記1~5のいずれかに記載のプロピレン系樹脂をブロー成形して得られる容器。

[0011]

[発明の実施の形態] 本発明は、上記のようなプロピレ

ン-エチレンブロック共重合体からなるプロピレン系樹脂である。また、本発明は、該樹脂を成形してなる成形体及び容器である。以下、本発明のプロピレン系樹脂[1]、本発明の成形体及び容器[2]について詳しく説明する。

[1] プロピレン系樹脂

本発明のプロピレン系樹脂は、主としてプロピレン単体重合体とプロピレン-エチレン共重合体からなるプロピレン-エチレンブロック共重合体であって、下記の

(1)~(3)を満たす。

(1) 昇温分別法により測定した30℃以下で溶出する成分量が全溶出量の10~30重量%あり、その部分のエチレン含有量が10~25重量%である

(2) 昇温分別法により測定した40℃~85℃の温度範囲で溶出する成分量が全溶出量の15~75重量%である

(3) 昇温分別法により得られる103℃以上で溶出する成分の極限粘度 $[\eta]$ 、と昇温分別法により得られる30℃以下で溶出する成分の極限粘度 $[\eta]$ 、の関係が

下記(1)式を満たす

[0012]

[数5]

$$\frac{4}{3} \cdot [\eta]_1 > [\eta]_2 \quad \dots (1)$$

[0013] 本発明におけるプロピレン-エチレンブロック共重合体は、オレフィン重合触媒の存在下、プロピレンを重合させた後、重合活性点を失活させないで、さらにエチレンとプロピレンを導入し共重合させるいわゆるブロック共重合により得られる重合体であり、主としてプロピレン単体重合体とプロピレン-エチレン共重合体からなり、少量のエチレン単体重合体を含んでいてもよい。本発明のプロピレン系樹脂は、前記の関係を満たせば、必ずしもブロック共重合する必要はなく、パウダーブレンド等により得られるものであってもよい。前記(1)~(3)の関係を満たすプロピレン-エチレンブロック共重合体からなる本発明のプロピレン系樹脂は、耐衝撃性と透明性及びに剛性にも優れる。例えば、一例を示せば、耐衝撃性については、5℃におけるアイゾット衝撃強度が23kJ/m²以上、好ましくは25kJ/m²以上である。また、-5℃におけるアイゾット衝撃強度が7kJ/m²以上、好ましくは10kJ/m²以上である。透明性については、ヘイズが74%以下、好ましくは70%以下である。剛性については、引張り弾性率が750MPa以上、好ましくは770MPa以上である。なお、アイゾット衝撃強度、ヘイズ及び引張り弾性率は、実施例に記載した測定方法によるものである。

[0014] しかしながら、前記(1)を満たさない場合、すなわち、昇温分別法により測定した30℃以下で

溶出する成分量が全溶出量の10重量%未満では、低温衝撃性が低下し、30重量%を超えると剛性の低下を招く。また、昇温分別法により測定した30℃以下で溶出する成分におけるエチレン含有量が10重量%未満では、低温衝撃性が低下し、25重量%を超えると剛性が低下する。なお、昇温分別法により測定した30℃以下で溶出する成分は、主たる成分が非晶性のエチレン-プロピレン共重合体である。前記(2)を満たさない場合、すなわち、昇温分別法により測定した40℃～85℃の温度範囲で溶出する成分量が全溶出量の15重量%未満では、低温衝撃強度が低下し、75重量%を超えると剛性が低下する。なお、昇温分別法により測定した40℃～85℃の温度範囲で溶出する成分は、主たる成分が結晶性のエチレン-プロピレン共重合体である。前記(3)を満たさない場合、すなわち、昇温分別法により得られる103℃以上で溶出する成分の極限粘度 $[\eta]$ 、と昇温分別法により得られる30℃以下で溶出する成分の極限粘度 $[\eta]$ 、の関係が前記(1)式を満たさないと透明性の低下を招く。

【0015】さらに本発明においては、昇温分別法により測定した103℃以下で溶出する成分が多いほど耐衝撃性と透明性並びに剛性のバランスが優れ、全溶出量の50～85重量%であると特に好ましく、50～80重量%が最も好ましい。50重量%未満では、衝撃強度の低下を招くことがある。85重量%を超えると、剛性が低下する場合がある。

【0016】さらに本発明のプロピレン系樹脂は、下記の(4)～(6)を満たす場合が低温、例えば摂氏零度以下においても高い耐衝撃性を保持しつつ、透明性並びに剛性にも優れているので好ましい。

(4) 昇温分別法により測定した30℃以下で溶出する成分量が全溶出量の10～30重量%あり、その部分のエチレン含有量が10～19重量%である

(5) 昇温分別法により測定した40℃～85℃の温度範囲で溶出する成分量が全溶出量の15～70重量%である

(6) 昇温分別法により得られる103℃以上で溶出する成分の極限粘度 $[\eta]$ 、と昇温分別法により得られる30℃以下で溶出する成分の極限粘度 $[\eta]$ 、の関係が下記(2)式を満たす

【0017】

【数6】

$$\frac{3.5}{3} \cdot [\eta]_1 > [\eta]_2 \quad \dots (2)$$

【0018】さらに、本発明のプロピレン系樹脂においては、昇温分別法により得られる103℃以上で溶出する成分の極限粘度 $[\eta]$ 、が0.7～6デシリットル/gであると好ましく、1.0～4.0デシリットル/gが特に好ましく、1.5～3.5デシリットル/gが最も好ましい。 $[\eta]$ 、が0.7～6デシリットル/gの

範囲を外れると透明性が低下する場合がある。

【0019】なお、本発明における樹脂特性の測定方法は以下のとおりである。

(1) 昇温分別法による各成分量の測定方法

前記各成分量は昇温分別装置を用いて測定した結果に基づき次のような方法に従い算出する。すなわち、試料を、常温で0.03重量%BHT(酸化防止剤、吉富製薬(製))含有バラキシレン60ml中にポリマー5.0gを秤量し、130～140℃で2hr攪拌し溶解させる。カラム内に試料溶液を135℃の条件下で60ml注入後、10℃/hで30℃まで徐冷してポリマーを充填剤表面に結晶化させる。冷却後バラキシレンを20ml/minにて流通させながら50mlカラム内の溶出液を分画し、10倍量のメタノールに析出させた成分をAとする。その後、103℃まで2hr26minかけて昇温させ2hr保持した後、50minかけてかけてカラム内の溶出液を分画し、10倍量のメタノールに析出させた成分をBとする。その後103℃から135℃まで20分掛けて135℃まで昇温させ1hr保持した後、バラキシレンを20ml/minにて流通させながら50min掛けて溶出液を分画し、10倍量のメタノールに再沈して、溶出成分をCとする。また、別に準備した同一濃度の試料溶液について同様に溶解し、30℃から40℃まで20分かけて昇温させ、バラキシレンを20ml/minにて流通させながら50分かけてカラム内の溶解成分を洗浄する。その後、40℃から85℃までを1hr30minかけて昇温させ2hr保持した後、バラキシレンを20ml/minにて流通させながら50分かけて溶出液を分画し10倍量のメタノールに析出させた成分をDとする。これらAからDは24hr風乾後、80℃の窒素気流乾燥機にて10hr乾燥させ回収し、重量測定を、またA、Dについてはエチレン量の測定を行う。全溶出量は、(A+B+C)で表され、全溶出量に対する103℃以下で溶出する成分量は(A+B)/(A+B+C)から、全溶出量に対する30℃以下で溶出する成分量はA/(A+B+C)から、また全溶出量に対する40℃～85℃の温度範囲で溶出する成分量はD/(A+B+C)から算出し求める。なお、カラム(GLサイエンス社製)は30mmφ×250mm、充填剤はセライト(Jhon Maniville社製 セライト560)を使用する。温度はオープン中央部で温度をモニターし、温調器で管理する。

(2) エチレン含有量の測定方法

エチレン含有量は、¹³C-NMR法により測定する。すなわち、試料の¹³C-NMRを測定し、そのスペクトルにおける35～21ppm[テトラメチルシラン(TMS)化学シフト基準]領域の7本のピーク強度から、まずエチレン(E)、プロピレン(P)のtriad連鎖分率(モル%)を次式により計算する。

$$[0020] f_{E,E} = \{K(T\delta\delta)/T\} \times 100$$

$$f_{ppe} = [K(T\beta\delta)/T] \times 100$$

$$f_{eee} = [K(S\gamma\delta)/4T + K(S\delta\delta)/2T] \times 100$$

$$f_{ppp} = [K(T\beta\beta)/T] \times 100$$

$$f_{pee} = [K(S\beta\delta)/T] \times 100$$

$$f_{pep} = [K(S\beta\beta)/T] \times 100$$

$$\text{ただし、} T = K(T\delta\delta) + K(T\beta\delta) + K(S\gamma\delta)/4 + K(S\delta\delta)/2 + K(T\beta\beta) + K(S\beta\delta) + K(S\beta\beta)$$

ここで例えば f_{eee} はEPETriad連鎖分率(モル%)を、 $K(T\delta\delta)$ は $T\delta\delta$ 炭素に帰属されるピークの積分強度を示す。次に、エチレン単位含有量(重量%)を上記triad連鎖分率を用いて次式により計算する。

$$\begin{aligned} \text{【0021】エチレン単位含有量(重量\%)} &= 28 \{ 3f_{eee} + 2(f_{pee} + f_{epe}) + f_{ppe} + f_{pep} \} \times 100 / \\ &[28 \{ 3f_{eee} + 2(f_{pee} + f_{epe}) + f_{ppe} + f_{pep} \} + 42 \{ 3f_{ppp} + 2(f_{ppe} + f_{pep}) + f_{eee} + f_{pee} \}] \end{aligned}$$

(3) 極限粘度 $[\eta]$ の測定方法

極限粘度 $[\eta]$ は試料をテトラリンに溶解し、135℃にて測定して求めた値である。

【0022】本発明のプロピレン系樹脂の製造方法としては、前記したようにオレフィン重合触媒の存在下、プロピレンを重合させた後、重合活性点を失活させないで、さらにエチレンとプロピレンを導入し共重合する方法(ブロック共重合とも言われる)が挙げられる。また、必ずしもブロック共重合して得られる重合体である必要はなく、エチレンとプロピレンの単独重合体または共重合体をパウダーブレンドにより製造する方法が挙げられる。

【0023】ブロック共重合に用いるオレフィン重合用触媒としては、周期律表第4族の遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物からなるチーグラー・ナッタ触媒(特公昭53-3356号公報等)や、マグネシウム化合物と周期律表第4族の遷移金属化合物を電子供与体の存在下または不在下で接触して得られる触媒成分と有機アルミニウム化合物からなる高活性型のチーグラー・ナッタ触媒(特開昭53-43094号公報、特開昭55-135102号公報、特開昭55-135103号公報、特開昭56-18606号公報等)、あるいはまたメタロセン触媒と呼ばれる触媒(特開昭58-19309号公報、特開平2-167307号公報等)等が挙げられる。本発明においては、剛性をできるだけ高くする観点から、ポリプロピレンの立体規則性をできるだけ高くできる触媒を選択することが望ましく、例えば、メソペンタッド分率で92%以上のアイソタクチックポリプロピレンを与える触媒系が好ましい。

【0024】前記のチーグラー・ナッタ触媒における周期律表第4族の遷移金属化合物としては、遷移金属ハロ

ゲン化合物が挙げられる。遷移金属ハロゲン化合物としては、チタンのハロゲン化合物等が好ましく、特に三塩化チタン等が好適である。この三塩化チタンとしては、四塩化チタンを種々の方法で還元したもの; これらをさらにボールミル処理および/または溶媒洗浄(例えば不活性溶媒および/または極性化合物含有不活性溶媒を用いる洗浄)して活性化したもの; 三塩化チタンまたは三塩化チタン共晶体(例えば、 $TiCl_3 + (1/3)AlCl_3$)をさらにアミン、エーテル、エステル、イオウ、ハロゲンの誘導体、有機もしくは無機の窒素化合物またはリン化合物等と共粉碎処理したもの; エーテル化合物の存在下に液化化した三塩化チタンから析出させて得られるもの; 特公昭53-3356号公報に記載される方法により得られたもの等を挙げることができる。

【0025】また、高活性型チーグラー・ナッタ触媒に使用する遷移金属化合物としては、チタン化合物が好ましく、特にハロゲン含有チタン化合物が好ましい。ハロゲンとしては塩素原子が好ましく、遷移金属化合物としては特に四塩化チタンが好適である。遷移金属化合物

は、単独でも2種類以上を組み合わせ用いてもよい。高活性型チーグラー・ナッタ触媒の担体を使用するマグネシウム化合物としては、マグネシウムハライド(塩化マグネシウム等)、アルコキシマグネシウム(ジエトキシマグネシウム等)等が好ましい。マグネシウム化合物は、単独でも2種類以上を組み合わせ用いてもよい。高活性型触媒の電子供与体に関しては、内部ドナーとして用いる第三成分としての電子供与体としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸、マロン酸、有機酸もしくは無機酸のエステル類、モノエーテル、ジエーテルもしくはポリエーテル等のエーテル類等の含酸素電子供与体や、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネート等の含窒素電子供与体を挙げることができる。これらの中で、特にエステル部の有機基が直鎖、分岐または環状の脂肪族炭化水素である芳香族ジカルボン酸のエステル類(ジ-n-ブチルマレート等)やマロン酸エステル類(シクロペンチルマロン酸ジ-n-ブチル等)が好適である。内部ドナーとしての電子供与体は単独でも2種類以上を組み合わせ用いてもよい。一方、外部ドナーとして用いる電子供与体としては、アルコキシ基を有する有機ケイ素化合物、窒素含有化合物、リン含有化合物、酸素含有化合物を用いることができる。特にアルコキシ基を有する有機ケイ素化合物を用いることが好ましく、なかでも(1,1,2-トリメチルプロピルシクロペンチルジメトキシシラン、1,1-ジメトキシ-2,6-ジメチル-1-シラシクロヘキサン等)が好適である。外部ドナーとしての電子供与体は単独でも2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0026】触媒の他成分である有機アルミニウム化合物としては、式 AlR_nX_{3-n} (式中、Rは炭素数1~

10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基または炭素数6～10のアリール基を示し、Xはハロゲン原子を示し、nは $0 < n \leq 3$ を満たす値である。)で表わされる化合物等が好適である。具体的には、例えばトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノプロマイド、ジエチルアルミニウムモノアイオダイド、ジエチルアルミニウムモノエトキサイド、ジイソブチルアルミニウムモノイソブトキサイド、ジエチルアルミニウムモノハイドライド、ジイソブチルアルミニウムモノハイドライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどが挙げられ、これらの一種または二種以上を用いることができる。

【0027】メタロセン系触媒としては、特開昭58-19309号公報、特開昭61-130314号公報、特開平3-163088号公報、特開平4-300887号公報、特開平4-211694号公報、特表平1-502036号公報等に記載されるようなシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基等を1又は2個配位子とする遷移金属化合物、及び該配位子が幾何学的に制御された遷移金属化合物が挙げられ、活性点の性質が均一であることを特徴とするものである。これらの遷移金属化合物中の遷移金属としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウムを好ましく挙げる事ができる。

【0028】具体的なメタロセン系触媒としては、シクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジアルキル、インデニルジルコニウムトリクロリド、ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(ジメチルシリレン)(ジメチルシリレン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(ジメチルシリレン)-ビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(ジメチルシリレン)-ビス(ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(エチレン)(エチレン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(エチレン)(エチレン)-ビス(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(エチレン)(エチレン)-ビス(4,7-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(第3級ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(第3級ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランジルコニウムジクロリド、(メ

チルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルジルコニウムジクロリド等及びこれらの化合物におけるジルコニウムをハフニウム、又はチタンに置換したものを挙げる事ができる。

【0029】また、同時に用いられる助触媒としては、上記の公報に記載されているものを用いることができる。好ましい助触媒として、鎖状又は環状アルミノキサン(例えば、メチルアルミノキサン)、イオン性化合物(例えば、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸N,N-ジメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム)、ルイス酸(例えば、トリフェニル硼酸、トリス(ペンタフルオロフェニル)硼酸等の硼素化合物)、アルキルアルミニウム(例えば、トリエチルアルミニウム、イソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム)等を挙げる事ができる。

【0030】前記のブロック共重合における、プロピレン単独重合部(以下、ホモ部とも記す)は、前記の触媒の存在下、通常、次の重合条件、すなわち、重合温度を通常0～100℃、好ましくは30～90℃とし、重合圧力を通常0.01～45 kg/cm²、好ましくは0.05～40 kg/cm²の範囲に設定して行う。重合時間は、通常0.1～10時間の範囲とすれば充分である。なお、この重合にあたって、プロピレンを比較的低温、低圧下で予備重合を行っておくことも有効である。予備重合量としては、グラム触媒当たり1～1000重量%、好ましくは3～800重量%である。予備重合に用いられるモノマーとしては、炭素数が2以上の α -オレフィン、好ましくはプロピレンが挙げられる。予備重合の条件は、温度1～80℃、好ましくは20～60℃、圧力は大気圧～10 kg/cm² G、好ましくは0.05～5 kg/cm² G、時間は1分～24時間、好ましくは5分～12時間が挙げられる。また、予備重合においては、必要に応じて、水素ガス等を導入し分子量を調節してもよい。

【0031】一方、前記のブロック共重合における、プロピレンとエチレンのランダム共重合部(以下、ランダム部とも記す)は、前記ホモ部を重合した後、活性点を失活させないようにして、1又は2以上の重合槽を用い、二段重合あるいはそれ以上の多段重合によりプロピレンとエチレンを共重合させることにより製造することができる。すなわち、前記ホモ部を製造(第一段重合)した後に、その重合槽に、さらにエチレンとプロピレンを導入して共重合(第二段重合)することによって製造できる。このように、二回の重合プロセスを経て製造する方法を二段階重合、或いは単に二段重合とも言う。本発明においては、二段重合で行ってもよく、二回以上の重合プロセスを経て製造する多段重合によって製造してもよい。また、前記ホモ部を製造した後に、触媒活性を失わない状態で別の重合槽に移送し、そこでエチレンとプロピレンを導入して共重合することによっても製造で

きる。あるいはホモ部の重合槽とは別の重合槽でエチレンとプロピレンを導入して共重合を行うことによっても製造できる。さらに、ランダム部の重合においては、新たに立体規則性触媒を添加して行ってもよく、また添加せずに行ってもよい。この場合、新たに添加する立体規則性触媒は、前記のような予備重合を行ったものでもよい。

【0032】二段階重合（あるいはそれ以上の多段階重合）による場合もあるいは別の重合槽で共重合する場合も、重合反応は、前記ホモ部と同様の重合温度、重合圧力の範囲にて行うことができるし、水素ガス等の導入により分子量を調節してもよい。なお、本発明のプロピレン系樹脂は、昇温分別法により測定した40℃～85℃の温度範囲で溶出する成分量が全容出量の15～75重量%であることが特徴であり、このため共重合時のエチレンの割合を少なくして共重合することが好ましく、或いは共重合時のエチレンの割合を少なくかつ共重合時間をできるだけ長くすることが好ましい。たとえば、三塩化チタンと有機アルミニウム化合物からなる触媒系を用い、バッチ重合にて圧力フリーの状態ではエチレンとプロピレンを共重合する場合、エチレン／プロピレン流量比が0.01/1～0.25/1（NLM/NLM）であることが好ましく、0.04/1～0.15/1（NLM/NLM）が特に好ましい。或いはエチレン／プロピレン流量比が0.01/1～0.25/1（NLM/NLM）の条件下で、共重合時間が一段目のプロピレン単独重合時の時間に対して1倍以上であることが好ましく、2.7倍以上が特に好ましい。また、担持型高活性触媒系を用い、バッチ重合にて圧力フリーの状態ではエチレンとプロピレンを共重合する場合、エチレン／プロピレン流量比が0.01/1～0.3/1（NLM/NLM）であることが好ましく、0.03/1～0.2/1（NLM/NLM）が特に好ましい。或いはエチレン／プロピレン流量比が0.01/1～0.3/1（NLM/NLM）の条件下で、共重合時間が一段目のプロピレン単独重合時の時間に対して0.5倍以上であることが好ましく、1倍以上が特に好ましい。

【0033】前記のホモ部及びランダム部の重合または共重合は、公知の重合方法を適用することができ、例えば、スラリー重合、溶液重合、気相重合あるいはプロピレンや他の α -オレフィン等のモノマーを媒体とした液相重合などを挙げることができる。スラリー重合で行う場合には、溶媒として、通常の立体規則性触媒による重合に使用される溶媒を用いればよく、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、シクロヘキサン等の不活性化水素溶媒等を挙げることができ、なかでもヘキサン、ヘプタン、オクタン等が好適に用いられる。ホモ部及びランダム部の重合または共重合においては、分子量を調節することもできる。分子量の調節は、各種の手法が適用できるが、通

常は立体規則性重合等に用いる分子重調節剤、例えば水素ガス等を適量反応系に導入する等の手法によって行えばよい。

【0034】このようにして得られる重合生成物は、重合後、未反応モノマー、溶媒等を分離され、さらに必要に応じて脱灰工程、洗浄工程を経て、乾燥工程が施される。なお、ホモ部とランダム部を別々の重合槽で重合した場合には、前記の処理を実施した上で、両者を所定割合で配合し、バンバリーミキサーや二軸混練機等を用いて混練することによっても本発明のプロピレン系樹脂が得られる。

【0035】本発明のプロピレン系樹脂を製造する別の方法としては、エチレンとプロピレンの単独重合体または共重合体をパウダーブレンドする方法が挙げられる。パウダーブレンドには、単独重合体または共重合体を2成分以上ブレンドしてもよい。ブレンド方法としては、前記のバンバリーミキサーや二軸混練機等を用いて混練する方法が挙げられる。

【0036】エチレンとプロピレンの単独重合体または共重合体の製造方法としては、前記のブロック共重合におけるホモ部の重合方法またはランダム部の重合方法が挙げられる。なお、エチレンとプロピレンの共重合体においては、分子量分布及び／又は組成分布が広いほうが耐衝撃性及び透明性及び剛性のバランスが優れるので好ましく、好ましくは分子量分布または組成分布の広い共重合体を与える内部ドナー及び外部ドナーを用いることが望ましい。前記の電子供与体の中でも、1,1,2-トリメチルプロピルシクロペンチルジメトキシシランや1,1-ジメトキシ-2,6-ジメチル-1-シラシクロヘキサン或いはシクロペンチルマロン酸ジ-n-ブチル等が好ましい。

【0037】本発明のプロピレン系樹脂には、必要に応じて各種の添加剤を添加してもよい。添加剤としては、帯電防止剤や防曇剤などの表面機能用添加剤、アンチブロッキング剤、酸化防止剤、耐候剤、熱安定剤、中和剤、滑剤、造核剤、着色剤、無機又は有機充填剤等があげられる。これらの添加剤は、1種用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。たとえば、酸化防止剤としては、リン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤及びビオウ系酸化防止剤等が挙げられる。

【0038】リン系酸化防止剤の具体例として、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、ジステアシルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールホスファイト、ビス（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールホスファイト、2,2-メチレンビス（4,6-ジ-tert-ブチルフェニル）オクチルホスファイト、テトラキス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）-4,4-ビフェニレンジ-ホスホナイト、

アデカスタブ1178(旭電化(製))、スミライザーTNP(住友化学(製))、JP-135(城北化学(製))、アデカスタブ2112(旭電化(製))、JPP-2000(城北化学(製))、Weston618(GE(製))、アデカスタブPEP-24G(旭電化(製))、アデカスタブPEP-36(旭電化(製))、アデカスタブHP-10(旭電化(製))、SandstabP-EPQ(サンド(製))、フォスファイト168(チバ・ガイギー(製))等が挙げられる。

【0039】フェノール系酸化防止剤の具体例として、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、n-オクタデシル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、4,4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート]、3,9-ビス(2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、スミライザーBHT(住友化学(製))、ヨシノックスBHT(吉富製薬(製))、アンテージBHT(川口化学(製))、イルガノックス1076(チバ・ガイギー(製))、イルガノックス1010(チバ・ガイギー(製))、アデカスタブAO-60(旭電化(製))、スミライザーBP-101(住友化学(製))、トミノックスTT(吉富製薬(製))、TTHP(東レ(製))、イルガノックス3114(チバ・ガイギー(製))、アデカスタブAO-20(旭電化(製))、アデカスタブAO-40(旭電化(製))、スミライザーBBM-S(住友化学(製))、ヨシノックスBB(吉富製薬(製))、アンテージW-300(川口化学(製))、イルガノックス245(チバ・ガイギー(製))、アデカスタブAO-70(旭電化(製))、トミノックス917(吉富製薬(製))、アデカスタブAO-80(旭電化(製))、スミライザーGA-80(住友化学(製))等が挙げられる。

【0040】イオウ系酸化防止剤の具体例として、ジラウリル-3,3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3,3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3,3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、スミライザーTPL(住友化学(製))、ヨシノックスDLTP(吉富製薬(製))、アンチオックスL(日本油脂(製))、スミライザーTPM(住友化学(製))、

ヨシノックスDMTP(吉富製薬(製))、アンチオックスM(日本油脂(製))、スミライザーTPS(住友化学(製))、ヨシノックスDSTP(吉富製薬(製))、アンチオックスS(日本油脂(製))、アデカスタブAO-412S(旭電化(製))、SEENOX 412S(シブロ化成(製))、スミライザーTDP(住友化学(製))等が挙げられる。

【0041】本発明においては、プロピレン系樹脂に前記の酸化防止剤を0.001~1重量部程度添加して用いばよい。これにより、黄変等を防ぐことができ好ましい。上記の酸化防止剤の具体的な使用例を挙げれば、

例1

イルガノックス1010	1000ppm
PEP-Q	1000ppm

例2

イルガノックス1076	1200ppm
PEP-Q	600ppm
フォスファイト168	800ppm

例3

イルガノックス1010	400~1000ppm
フォスファイト168	750~1500ppm

等があげられる。

【2】成形体及び容器

本発明の成形体は、前記のプロピレン系樹脂を成形することにより得ることができる。本発明の成形体としては、容器、フィルム、シート、自動車内装材、架電製品のハウジング材等が挙げられる。また、成形体の成形方法としては、射出成形法、圧縮成形法、射出圧縮成形法、ガスアシスト射出成形法、押し出し成形法、ブロー成形法等が挙げられる。

【0042】成形条件については、樹脂が溶融流動する温度条件であれば特に制限はなく、通常、樹脂温度160℃~300℃、金型温度60℃以下で行うことができる。本発明の成形体として、フィルムを製膜する場合は、一般的な圧縮成形法、押し出し成形法、ブロー成形法等により行うことができる。また、フィルムは延伸してもよくしなくともよい。延伸する場合は、2軸延伸が好ましい。2軸延伸の条件としては、下記のような条件が挙げられる。

40 ①シート成形時の成形条件

樹脂温度200~300℃、チルロール温度50℃以下

②縦延伸条件

延伸倍率3~7倍、延伸温度130~160℃

③横延伸条件

延伸倍率6~12倍、延伸温度150~175℃

また、フィルムは必要に応じてその表面を処理し、表面エネルギーを大きくしたり、表面を極性にしたりしてもよい。例えば処理方法としては、コロナ放電処理、クロム酸処理、火炎処理、熱風処理、オゾンや紫外線照射処理等が挙げられる。表面の凹凸化方法としては、例え

ば、サンドブラスト法、溶剤処理法等が挙げられる。

【0043】また、本発明の容器は、前記のプロピレン系樹脂をブロー成形することにより得られる容器である。容器の具体例として、食品等の包装容器、化粧品、洗剤等の家庭用品の容器等が挙げられる。ブロー成形の成形条件は、前記の成形体の成形条件と同様で、樹脂が溶融流動する温度条件であれば特に制限はなく、通常、樹脂温度160℃～300℃、金型温度60℃以下で行うことができる。

【0044】

【実施例】以下、本発明について実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【実施例1】

ブロック共重合によるプロピレン系樹脂の製造

(1) 予備重合

5リットルのガラス製攪拌機及び温度計付き三口フラスコを用いて、モレキュラーシーブス(4A)及び窒素バブリングにより脱水されたヘプタンを、窒素気流下で4リットル投入した後、常温(23℃)にて、先ずジエチルアルミニウムクロライド(DEAC; 東ソー・アクト社製)142.3g、次いで、三塩化チタン(丸紅ソルベ社製)20.3gを攪拌しながら添加した。

【0045】次に、攪拌しながら、常温にてプロピレンを連続投入し、三塩化チタン重量当たり0.8倍量のポリプロピレンが生成するように実施した。これを予備重合触媒とした。

(2) プロピレン-エチレンブロック共重合体の製造

(ホモ部の製造)よく窒素置換し、乾燥した10リットルの耐圧オートクレーブにモレキュラーシーブスでよく脱水されたn-ヘプタン6リットルを窒素気流中で仕込んだ。次いで、80℃にて窒素をプロピレンガスで置換した後、水素を0.2kg/cm² G精密ゲージにて導入し、更にプロピレン8.0kg/cm² Gになるまで攪拌しながら導入した。

【0046】上記(1)で得られた予備重合触媒を三塩化チタン重量当たり0.6g仕込んだのち、8.0kg/cm² Gになるようにプロピレンを連続的に導入するとともに、重合温度を80℃に保持した。0.5時間重合反応を行った後、大気圧まで脱圧した。

(ランダム部の製造)引き続きオートクレーブ内をエチレン/プロピレン流量比0.07/1.0(NLM/NLM)の混合ガスで置換し、水素を0.3kg/cm² G導入した後、エチレン/プロピレンを流量比0.07/1.0(NLM/NLM)にて連続的に導入し(圧力はフリー状態)、57℃で2時間共重合を行った(尚、ここでNLMはnormal liters per minuteを示す)。その後、大気圧まで脱圧し、n-ヘプタンを含む重合パウダーを、ステンレス製の400メッシュの金網を用いて57℃で分離した後、更に57

℃のヘプタン4リットルを用いて30分間攪拌洗浄後、ステンレスの400メッシュの金網を用いて重合パウダーを分離し、乾燥させてブロック共重合体を得た。

【0047】得られたブロック共重合体に添加剤として酸化防止剤(イルガノックス1010、日本チバガイギー社製)2000ppm、中和剤(カルシウムステアレートG、日本油脂製)500ppmを添加し、二軸混練機(ラボプラストミル、東洋精機製)を用いて溶融、ペレット化し、前記した測定法に従ってプロピレン系樹脂の特性を評価した。また、下記(a)、(b)、(c)の測定方法により透明性(ヘイズ)、耐衝撃性及び剛性を測定し、(d)の方法によりブロー成形にて成形した容器の落下試験を行い評価した。得られた結果を表1に示す。

(a) 透明性の測定; 厚さ1mmの平板を溶融プレス法で作成し、JIS K7105に準拠してヘイズを測定した。

(b) 耐衝撃性の測定; 厚さ3mmの平板を溶融プレス法で作成し、JIS K7110に準拠して5℃、-5℃でのアイゾット衝撃強度を測定した。

(c) 剛性の測定; 厚さ1mmの平板を溶融プレス法で作成し、打ち抜いた試験片を用いてJIS K7113に準拠して引張り弾性率を測定した。

(d) ブロー成形により成形した容器の落下試験
ブロー成形機として日本製鋼所製JEB-7を用い、700ミリリットル偏平金型にて容器(目付量45g±0.5g)を成形した。得られた容器に水道水を容器口部の手前まで入れ、蓋をした後、+3℃の恒温槽に入れて24時間保持した。その後、恒温槽から取り出し、素早く、高さ100cmから容器の長手方向にて10回、横方向にて10回落下させた。落下の度に容器の割れについて観察した。得られた結果を表1に示す。

【実施例2】実施例1(2)において、エチレン/プロピレンの共重合時間を1.7時間とした以外は実施例1と同様に行った。得られた結果を表1に示す。

【実施例3】実施例1(2)において、エチレン/プロピレンの共重合時間を2.5時間とした以外は実施例1と同様に行った。得られた結果を表1に示す。

【実施例4】

ブレンドによるプロピレン系樹脂の製造

下記のようにして製造して得たエチレン/プロピレン共重合体(EP-1)、エチレン/プロピレン共重合体(EP-2)及び出光石油化学株式会社製のポリプロピレン単独重合体E105GM(商品名)を重量比でそれぞれ20/50/30にてブレンドし、さらに添加剤として酸化防止剤(イルガノックス1010、日本チバガイギー社製)2000ppm、中和剤(カルシウムステアレートG、日本油脂製)500ppmを添加し、二軸混練機(ラボプラストミル、東洋精機製)を用いて溶融、ペレット化した。実施例1と同様に評価し、得られ

た結果を表1に示した。

(I) エチレン/プロピレン共重合体 (EP-1) の製造

(1) 第三成分としての電子供与体、すなわち外部ドナーとして用いる1, 1, 2-トリメチルプロピルシクロペンチルジメトキシシラン [(Thexyl) (Cyclopentyl) Si (OMe)₂] の合成

300ミリリットルのオートクレーブに2, 3-ジメチル-2-ブテン (750ミリリットル、0. 60モル) を入れ、それにHSiCl₃ (240g, 1. 8モル)、2, 2'-アゾイソブチロニトリル (18g, 0. 11モル) を加え、120℃で22時間攪拌した。その後、デカンテーションにより溶液を取り出し、減圧蒸留 (76℃、6mmHg) し、ThexylSiCl₃ を得た。

1リットルの三口フラスコにTHF (500ミリリットル) を入れ、それにLiAlH₄ (67. 8g, 1. 84モル) を加えたところ、発熱が見られた。次に、上記のThexylSiCl₃ (131. 9g, 0. 6モル) のTHF溶液を滴下した。滴下後、65℃に加熱し、一晩還流した。その後、過剰のLiAlH₄ を加水分解し、有機層を分離した。それを濃縮、蒸留 (95~98℃) することにより、ThexylSiH₃ を得た。

【0048】続いて、1リットルの二口フラスコにエーテル (600ミリリットル)、ThexylSiH₃ (45. 0g, 0. 39モル) を入れ、0℃に冷却したCuCl₂ (104. 9g, 0. 78モル)、CuI (1. 56g, 8. 2ミリモル) を加え、室温で48時間攪拌した。その溶液は、沈殿物をろ別した後、濃縮、蒸留 (134~142℃留分) し、ThexylSiH₂Cl を得た。 (34. 3g, 0. 23モル)

次に、100ミリリットルの二口フラスコにジエチルエーテル (50ミリリットル)、ThexylSiH₂Cl (3. 0g, 19. 9ミリモル) を投入し、攪拌しながら別途用意したCyclopentylMgBr/THF (30. 0ミリモル) を加え、3時間攪拌を続けた。過剰のCyclopentylMgBrを加水分解し、有機層を分液した。それを濃縮、減圧蒸留 (80~150℃留分、1. 0mmHg) し、(Thexyl) (Cyclopentyl) SiH₂ を得た (1. 93g, 10. 3ミリモル)。

【0049】続いて、50ミリリットルの二口フラスコにメタノール (10ミリリットル)、Na (23mg, 1. 0ミリモル) を入れ、それに(Thexyl) (Cyclopentyl) SiH₂ を1. 8g (9. 8ミリモル) を加えた。48時間還流後、濃縮、減圧蒸留 (125℃留分、1. 0mmHg) し、(Thexyl) (Cyclopentyl) Si (OMe)₂ を得た (1. 75g, 7. 1ミリモル)。

(2) 固体触媒成分の調製

窒素で置換した内容積500ミリリットルの攪拌機付き三口フラスコにジェットキシマグネシウム16g (0. 14モル) を投入し、脱水処理したヘプタンを60ミリリットル加えた。40℃に加熱し、四塩化珪素2. 45ミリリットル (22. 5ミリモル) を加えた。20分間攪拌した後、ジ-n-ブチルフタレート12. 7モル加えた。

【0050】この溶液を80℃まで昇温し、引き続き四塩化チタンを滴下ロートを用いて77ミリリットル

(0. 70モル) 滴下した。内温を110℃とし、24時間攪拌して担持操作とした。その後、脱水ヘプタンを用いて十分に洗浄を行った。更に、四塩化チタンを122ミリリットル (1. 12モル) 加え、内温を110℃とし、24時間攪拌し、2回目の担持操作とした。その後、脱水ヘプタンを用いて充分洗浄を行い固体触媒成分を得た。

(3) 予備重合

5リットルのガラス製攪拌機及び温度計付き三口フラスコを用いて、モレキュラーシーブス (4A) 及び窒素バブリングにより脱水されたヘプタンを、窒素気流下で4リットル投入した後、常温 (23℃) にて、先ずトリエチルアルミニウム (TEA) 26. 8ミリモル、次いで、(1) で得た1, 1, 2-トリメチルプロピルシクロペンチルジメトキシシラン2. 5ミリモル、更に (2) で得た固体触媒成分をTi原子当たり5. 3ミリモル (13. 8g-固体触媒) を攪拌しながら添加した。

【0051】次に、攪拌しながら、常温にてプロピレンを連続投入し、固体触媒重量当たり0. 3倍量のポリプロピレンが生成するように実施した。これを予備重合触媒とした。

(4) EP-1の合成

よく窒素置換し、乾燥した10リットルの耐圧オートクレーブにモレキュラーシーブスでよく脱水したn-ヘプタン6リットルを窒素気流中で仕込んだ。次いでトリエチルアルミニウム (TEA) 7. 5ミリモル及び (1) で得た1, 1, 2-トリメチルプロピルシクロペンチルジメトキシシラン0. 5ミリモルを加えた後、上記 (3) で得られた予備重合触媒をTi原子換算で0. 05モル仕込んだ。次いでオートクレーブ内をエチレン/プロピレン流量比0. 15/1. 0 (NLM/NLM) の混合ガスで置換し、水素を0. 5kg/cm² G導入した後、エチレン/プロピレンを流量比0. 15/1. 0 (NLM/NLM) にて連続的に導入し (圧力はフリー状態)、57℃で2時間重合を行った。その後、大気圧まで脱圧し、n-ヘプタンを含む重合パウダーをエバポレーターにて蒸発乾固し、更に乾燥、粉碎してエチレン/プロピレン共重合体 (EP-1) を得た。

(II) エチレン/プロピレン共重合体 (EP-2)

(1) 第三成分としての電子供与体、すなわち外部ドナ

ーとして用いる1, 1-ジメトキシ-2, 6-ジメチル-1-シラシクロヘキサン合成

100ミリリットルの三つ口フラスコに金属マグネシウム473.9mg(19.5ミリモル)、ジエチルエーテル19.5ミリリットルを加え、1, 2-ジブromoエタンを数滴添加した後、2, 6-ジブromoヘプタン2g(7.8ミリモル)を50分間で滴下した。さらに8時間還流熱成し原料の消失を確認した。室温に戻し、テトラメトキシシラン1.19g(7.8ミリモル)を滴下した後、14時間還流し原料消失を確認した。メタノール5ミリリットルを加えた後、溶液を濾過、乾燥し、さらに蒸留、カラム分離によって1, 1-ジメトキシ-2, 6-ジメチル-1-シラシクロヘキサン190mgを純度97.5%で得た。収率は12.8%であった。

(2) 第三成分としての電子供与体、すなわち内部ドナーとして用いるシクロペンチルマロン酸ジ-n-ブチルの合成

内容積500ミリリットルの攪拌器付三つ口フラスコを窒素ガスで置換した後、窒素気流下にて、水素化ナトリウム7.2g(0.3モル)および脱水テトラヒドロフラン250ミリリットルを加えた。攪拌を開始し、0℃まで冷却したのち、マロン酸ジ-n-ブチル66ミリリットル(0.3モル)を、温度を保持しながら30分間かけて滴下した。滴下終了後、室温まで昇温してシクロペンチルブromid32ミリリットルを滴下し、4時間還流した。室温まで冷却後、水素化ナトリウム10gおよびシクロペンチルブromid32ミリリットルを加え、さらに4時間還流した。得られた反応液を水200ミリリットルにて洗浄し、減圧蒸留してシクロペンチルマロン酸ジ-n-ブチル20gを得た。収率は12.8%であった。

(3) 固体触媒成分の調製

内容積500ミリリットルの攪拌器付三つ口フラスコを窒素で置換した後、脱水処理したヘプタンを60ミリリットル、ジエトキシマグネシウム4.0g(35ミリモル)を投入した。40℃にて20分間加熱した後、

(2)で得られたシクロペンチルマロン酸ジ-n-ブチル1.24ミリリットル(4.4ミリモル)を添加した。この溶液を90℃まで昇温し、引き続き四塩化チタン116ミリリットル(1.04モル)を加え、内温110℃で、2時間攪拌し担持操作を行った。その後脱水ヘプタンを用いて十分洗浄を行った。さらに、四塩化チタンを116ミリリットル(1.04モル)を加え、内温110℃で、2時間攪拌して2回目の担持操作を行った。その後脱水ヘプタンを用いて十分洗浄を行い固体成分を得た。チタン担持量は、2.04重量%であった。

(4) 予備重合

5リットルのガラス製攪拌機及び温度計付き三口フラスコを用いて、モレキュラーシーブス(4A)及び窒素パブリックにより脱水されたヘプタンを、窒素気流下で4

リットル投入した後、常温(23℃)にて、先ずトリエチルアルミニウム(TEA)26.8ミリモル、次いで、(1)で得た1, 1-ジメトキシ-2, 6-ジメチル-1-シラシクロヘキサン2.5ミリモル、更に(2)で得た固体触媒成分をTi原子当たり5.3ミリモル(12.2g-固体触媒)を攪拌しながら添加した。

【0052】次に、攪拌しながら、常温にてプロピレンを連続投入し、固体触媒重量当たり0.3倍量のポリプロピレンが生成するように実施した。これを予備重合触媒とした。

(5) EP-2の合成

よく窒素置換し、乾燥した10リットルの耐圧オートクレープにモレキュラーシーブスでよく脱水したn-ヘプタン6リットルを窒素気流中で仕込んだ。次いでトリエチルアルミニウム(TEA)7.5ミリモル及び(1)で得た1, 1-ジメトキシ-2, 6-ジメチル-1-シラシクロヘキサン0.5ミリモルを加えた後、上記(3)で得られた予備重合触媒をTi原子換算で0.05モル仕込んだ。次いでオートクレープ内をエチレン/プロピレン流量比0.09/1.0(NLM/NLM)の混合ガスで置換し、水素を0.8kg/cm²G導入した後、エチレン/プロピレンを流量比0.09/1.0(NLM/NLM)にて連続的に導入し(圧力はフリー状態)、57℃で2時間重合を行った。その後、大気圧まで脱圧し、n-ヘプタンを含む重合パウダーをエバポレーターにて蒸発乾固し、更に乾燥、粉碎してエチレン/プロピレン共重合体(EP-2)を得た。

【実施例5】実施例4のIの(5)において、エチレン/プロピレン流量比を0.07/1.0とした以外は同様に行い、エチレン/プロピレン共重合体(EP-3)を得た。(EP-2)を(EP-3)に変え、さらに配合割合を(EP-1)/(EP-3)/(E105GM)=5/55/40に変えた以外は実施例4と同様に行った。得られた結果を表1に示す。

【比較例1】実施例1(2)において、エチレン/プロピレンの共重合時間を1.3時間とした以外は実施例1と同様に行った。得られた結果を表1に示す。

【比較例2】出光石油化学株式会社製ランダムポリプロピレンド744NP(商品名、エチレン含有量4重量%)を用いて実施例1と同様にして評価した。得られた結果を表1に示す。

【比較例3】

ブレンドによるプロピレン系樹脂の製造例

実施例4の(I)の(4)EP-1の合成におけるエチレン/プロピレン流量比0.15/1.0(NLM/NLM)を0.1/1.0(NLM/NLM)に変えた以外は同様に製造して得たエチレン/プロピレン共重合体(EP-4)、出光石油化学株式会社製のランダムポリプロピレンF744NP(商品名、エチレン含量4%)

及び出光石油化学株式会社製のポリプロピレン単独重合体E105GM(商品名)を重量比でそれぞれ20/50/30にてブレンドし、さらに添加剤として酸化防止剤(イルガノックス1010、日本チバガイギー社製)2000ppm、中和剤(カルシウムステアレートG、日本油脂製)500ppmを添加し、二軸混練機(ラボブラストミル、東洋精機製)を用いて溶解、ペレット化した。実施例1と同様に評価し、得られた結果を表1に*

*示した。

〔比較例4〕実施例1(2)において、エチレン/プロピレンの共重合時の水素分圧を0.08kg/cm²Gとした以外は実施例1と同様に行った。得られた結果を表1に示す。

〔0053〕

〔表1〕

項 目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
樹脂特性									
103℃以下溶出成分量(重量%)	70	60	75	70	60	45	70	70	70
30℃以下溶出成分量(重量%)	18	15	20	21	22	12	1	17	15
30℃以下溶出成分のエチレン量(重量%)	15	15	15	23	16	15	6	22	20
40~85℃溶出成分量(重量%)	21	17	23	23	38	13	18	11	19
103℃以上溶出成分の極限粘度[η]1	3	3	3	3	3	3	1.7	3	3
(4/3)・[η]1	4	4	4	4	4	4	2.3	4	4
30℃以上溶出成分の極限粘度[η]2	2.2	2.2	2.8	2.8	2.7	2.2	0.8	2.8	4.5
ヘイズ (%)	64	62	64	63	61	61	45	67	75
アイゾット衝撃強度(5℃)(kJ/m ²)	67	50	69	69	65	20	3	22	60
アイゾット衝撃強度(-5℃)(kJ/m ²)	13	10	15	16	20	3	2	6	15
引張り弾性率(MPa)	790	820	770	800	800	850	1000	850	820
割れた容器の本数	0	0	0	0	0	2	5	3	0

〔0054〕

〔発明の効果〕本発明のプロピレン系樹脂は、透明性、剛性、低温耐衝撃性を併せ持った材料であることから、ブロー成形法あるいは射出成形法により、化粧品、洗剤等の家庭用品の容器として内容物が良く見え、かつ、冷※

20※ 蔵庫から出した直後や厳冬期に、落としても割れたり裂けたりしない容器を提供することができる。あるいは、フィルム・シート状に成形加工し、食品等の包装容器としても適している。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

B29L 22:00

Fターム(参考) 3E033 BA16 BB01 CA03 CA18 FA03
GA02
4F208 AA04 AA11C AA11F AG07
AH55 AR06 AR17 LB01 LG01
4J002 BB12W BB12X BP02W FD070
GG01
4J026 HA04 HA27 HB03 HB04 HB27
HE02